



(19)

(11) Publication number: 2000131854 A

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 10303027

(51) Intl. G03F 7/38 G03F 7/038 G03F 7/039 H01L  
Cl.: 21/027

(22) Application date: 23.10.98

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 12.05.00

(84) Designated contracting states:

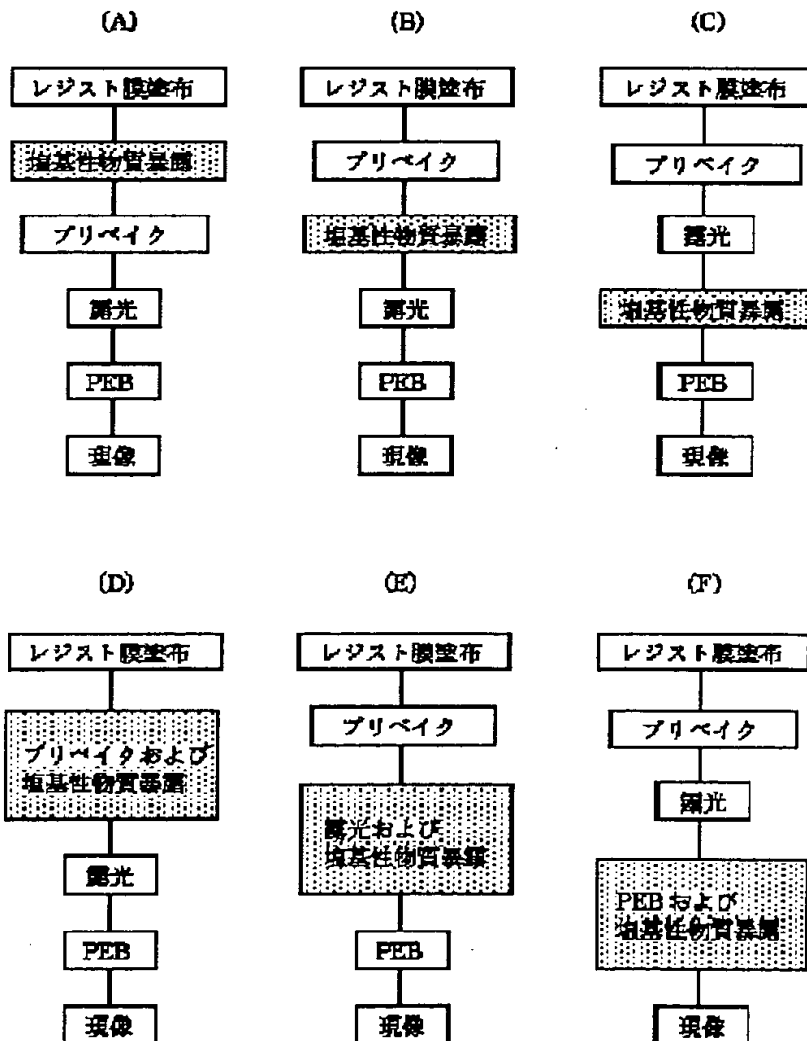
(71) NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
Applicant: <NTT>(72) Inventor: NAKAMURA JIRO  
DEGUCHI KIMIKICHI(74)  
Representative:(54) CHEMICAL  
AMPLIFICATION RESIST  
PATTERN FORMING  
METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification resist pattern forming method capable of suppressing the occurrence of defects in pattern shape due to the catalytic reaction of an acid generated in an exposure atmosphere.

SOLUTION: The top of a substrate is coated with a chemical amplification resist containing an acid-generating agent (step a). The substrate is subjected to primary heat treatment (step b), exposed by irradiation with high energy beams (step c) and subjected to secondary heat treatment (step d). The chemical amplification resist is then developed with an alkaline aqueous solution (step e) to form a chemical amplification resist pattern. In this method, the chemical amplification resist on the substrate is exposed to a basic material after one of the step a, b or c.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-131854  
(P2000-131854A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/38	5 0 1	G 0 3 F 7/38	5 0 1 2 H 0 2 5
	5 1 1		5 1 1 2 H 0 9 6
7/038	6 0 1	7/038	6 0 1 5 F 0 4 6
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-303027

(22)出願日 平成10年10月23日(1998.10.23)

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72)発明者 中村 二郎

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号日本電信電話株式会社内

(72)発明者 出口 公吉

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号日本電信電話株式会社内

(74)代理人 100088096

弁理士 福森 久夫

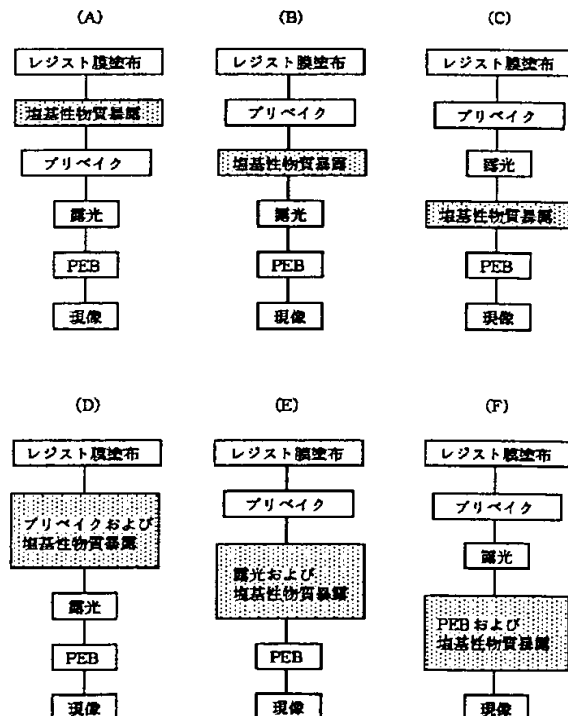
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 化学増幅レジストのパターン形成方法

## (57)【要約】

【課題】 本発明は、露光雰囲気中に生成した酸の触媒反応に起因した、パターン形状の不具合発生を抑制できる化学増幅レジストのパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る第一の化学増幅レジストのパターン形成方法は、基板上に、酸発生剤を含有する化学増幅レジストを塗布する工程a、前記工程aを終えた基板に対して第一の熱処理をする工程b、前記工程bを終えた基板に対して高エネルギー線を照射して露光をする工程c、前記工程cを終えた基板に対して第二の熱処理をする工程d、及び、前記工程dを終えた基板に対して、アルカリ性水溶液で前記化学増幅レジストの現像処理をする工程e、からなる化学増幅レジストのパターン形成方法において、前記工程a、前記工程b又は前記工程cのいずれか1つの工程の後に、基板上に配された化学増幅レジストを塩基性物質に曝露する工程を具備したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、酸発生剤を含有する化学増幅レジストを塗布する工程a、前記工程aを終えた基板に対して第一の熱処理をする工程b、前記工程bを終えた基板に対して高エネルギー線を照射して露光をする工程c、前記工程cを終えた基板に対して第二の熱処理をする工程d、及び、前記工程dを終えた基板に対して、アルカリ性水溶液で前記化学増幅レジストの現像処理をする工程e、からなる化学増幅レジストのパターン形成方法において、

前記工程a、前記工程b又は前記工程cのいずれか1つの工程の後に、基板上に配された化学増幅レジストを塩基性物質に曝露する工程を具備したことを特徴とする化学増幅レジストのパターン形成方法。

【請求項2】 基板上に、酸発生剤を含有する化学増幅レジストを塗布する工程a、前記工程aを終えた基板に対して第一の熱処理をする工程b、前記工程bを終えた基板に対して高エネルギー線を照射して露光をする工程c、前記工程cを終えた基板に対して第二の熱処理をする工程d、及び、前記工程dを終えた基板に対して、アルカリ性水溶液で前記化学増幅レジストの現像処理をする工程e、からなる化学増幅レジストのパターン形成方法において、

前記工程b、前記工程c又は前記工程dのいずれか1つの工程の中で、基板上に配された化学増幅レジストを塩基性物質に曝露する処理を同時に行うことを特徴とする化学増幅レジストのパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学増幅レジストのパターン形成方法に係る。より詳細には、露光雰囲気である空气中に生成した酸の触媒反応に起因した、パターン形状における不具合発生を抑制できる、化学増幅レジストのパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子やメモリ素子等の高集積化が目覚ましい速度で実現されている。この高集積化を技術的に支えているのは、これらの素子に対応するレジストのパターンをシリコン等からなる被露光基板に転写するリソグラフィ技術の進歩である。

【0003】 図3は、従来のレジストのパターン形成方法を示すフローチャートの一例である。すなわち、従来法は、基板上にレジストを塗布する工程（レジスト膜塗布と記載）、レジストが塗布された基板を加熱処理する工程（プリベイクと記載）、プリベイクを終えた基板のレジストを露光する工程（露光と記載）、露光後の化学増幅過程として、露光後現像前に基板を加熱処理する工程（PEBと記載）、PEBを終えた基板のレジストを現像処理する工程（現像と記載）から構成される。

【0004】 上記従来法では、工業用として、紫外線を

光源とした光リソグラフィが主に用いられており、この光源の波長を、超高圧水銀灯のg線436nm、i線365nm、KrFエキシマレーザの248nm、と短くすることにより解像性の向上を図ってきた。将来は、さらに波長の短い光源として、波長193nmのArFエキシマレーザや波長1nm程度の軟X線を用いたリソグラフィ技術の利用が予測されている。

【0005】 このような高エネルギー線を用いたリソグラフィのパターン形成材料としては、化学増幅レジストが有望視されている。化学増幅レジストからなる膜にパターンを形成する場合、主に露光によりレジスト中に発生する酸の触媒反応に伴って生じる膜の溶解速度変化を利用している。

【0006】 ところで、光源としてArFエキシマレーザやX線を用いたリソグラフィでは、光源の光子のエネルギーが6eV以上と大きいため、露光雰囲気中の不純物やガスを励起またはイオン化し、これらの化学反応を促進する。その結果、硫酸、硝酸、塩酸が発生し、これが水分とともに酸イオンに解離する。この酸イオンが被露光基板に塗布された化学増幅レジストに進入すると、これらのレジストの反応原理である酸の触媒反応と同等の働きをするため、レジストに余分な感光を引き起こし、露光パターンの品質を低下させるという問題が出てきた。

【0007】 すなわち、従来の化学増幅レジストを用いたパターン形成方法では、露光後の化学増幅過程（通常は露光後現像前の熱処理を指す）において、ポジ型レジストの場合は分解反応が、ネガ型レジストの場合は架橋反応が行われているが、露光工程から次の熱処理工程までの間、基板を放置している際に、露光雰囲気である空气中に発生した酸によりレジスト表面付近で触媒反応が促進され、その結果、ネガ型レジスト表面に難溶化層が形成されるとパターン形状は、図4(a)に示すようなオーバーハング形状になりやすい傾向にあった。このオーバーハング形状は、パターン寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても、寸法制御性を損ねる要因となる。一方、ポジ型レジストでは表面の膜減りと角落ちが生じ、図4(b)に示すような形状となり、パターン寸法制御性を損ねる問題があった。ここで、図4において、1は基板、2はレジストパターンである。

【0008】 上述したレジスト表面付近で生じる触媒反応はほとんど規則性に欠けるため、従来法の露光処理では、ショット毎にパタンプロファイルが異なるといった不具合もあった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、露光雰囲気である空气中に生成した酸の触媒反応に起因した、パターン形状における不具合発生を抑制できる、化学増幅レジストのパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

## 3

【問題を解決するための手段】本発明に係る第一の化学増幅レジストのパターン形成方法は、基板上に、酸発生剤を含有する化学増幅レジストを塗布する工程 a、前記工程 a を終えた基板に対して第一の熱処理をする工程 b、前記工程 b を終えた基板に対して高エネルギー線を照射して露光をする工程 c、前記工程 c を終えた基板に対して第二の熱処理をする工程 d、及び、前記工程 d を終えた基板に対して、アルカリ性水溶液で前記化学増幅レジストの現像処理をする工程 e、からなる化学増幅レジストのパターン形成方法において、前記工程 a、前記工程 b 又は前記工程 c のいずれか 1 つの工程の後に、基板上に配された化学増幅レジストを塩基性物質に曝露する工程を具備したことを特徴とする。

【0011】本発明に係る第二の化学増幅レジストのパターン形成方法は、基板上に、酸発生剤を含有する化学増幅レジストを塗布する工程 a、前記工程 a を終えた基板に対して第一の熱処理をする工程 b、前記工程 b を終えた基板に対して高エネルギー線を照射して露光をする工程 c、前記工程 c を終えた基板に対して第二の熱処理をする工程 d、及び、前記工程 d を終えた基板に対して、アルカリ性水溶液で前記化学増幅レジストの現像処理をする工程 e、からなる化学増幅レジストのパターン形成方法において、前記工程 b、前記工程 c 又は前記工程 d のいずれか 1 つの工程の中で、基板上に配された化学増幅レジストを塩基性物質に曝露する処理を同時に行うことを特徴とする。

【0012】すなわち、本発明は、基板上に配された化学増幅レジストを塩基性物質に曝露する処理を、特定の工程後あるいは特定の工程中に行うことを特徴としている。

【0013】このような塩基性物質による処理を行うと、基板上に塗布されたレジストの表面付近に存在する塩基性物質が、空气中で発生しレジスト中に侵入した酸と結合することによりレジスト表面での触媒作用を消滅させる。その結果、空气中に発生した酸に起因したかぶり露光による、レジスト膜の難溶化または膜減りを防ぐことができる。つまり、本発明に係る方法によれば、基板上に塗布されたレジストの表面付近に塩基性物質を浸透させることにより、ネガ型レジスト表面にはアルカリ可溶化層を、ポジ型レジスト表面にはアルカリ難溶化層を形成することができる。ゆえに、本発明では、従来法に比べて、ネガ型レジストにおける表面難溶化層又はポジ型レジストにおける膜減り層の発生が著しく抑制できるので、図 2 に示すように、良好なパターン形状が得られる。

## 【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、基板上に配された化学増幅レジストを塩基性物質に曝露する処理を、特定の工程後あるいは特定の工程中に行うことにより、レジスト表面付近に塩基性物質を浸透させる。これにより、塩基

## 4

性物質が空气中で発生しレジスト中に侵入した酸と結合し、レジスト表面での触媒作用を消滅させる。その結果、空气中に発生した酸に起因したかぶり露光による、レジスト膜の難溶化または膜減りを防ぐことができる。

【0015】つまり、本発明によれば、従来の化学増幅レジストによるパターン形状の不具合、すなわち、ネガ型レジストの場合に生じるオーバーハング状 [図 4

(a)] やポジ型レジストの場合に生じる膜減りと角落ち [図 4 (b)]、の発生を防止できる。従って、本発明の方法によれば、図 2 に示すように良好なパターン形状を作製できる。

【0016】上記特定の工程後とは、基板上に、酸発生剤を含有する化学増幅レジストを塗布する工程 a の後、前記工程 a を終えた基板に対して第一の熱処理をする工程 b の後、前記工程 b を終えた基板に対して高エネルギー線を照射して露光をする工程 c の後を指す。また、特定の工程中とは、前記工程 a を終えた基板に対して第一の熱処理をする工程 b の中、前記工程 b を終えた基板に対して高エネルギー線を照射して露光をする工程 c の中、前記工程 c を終えた基板に対して第二の熱処理をする工程 d の中を指す。

【0017】図 1 は、本発明に係る化学増幅レジストのパターン形成方法を示すフローチャートである。図 1 の

(A) ~ (C) は、上記特定の工程後に、基板上に配された化学増幅レジストを塩基性物質に曝露する場合を示す。すなわち、図 1 (A) は工程 a (レジスト膜塗布と記載) の後に、図 1 (B) は工程 b (プリベイクと記載) の後に、図 1 (C) は工程 c (露光と記載) の後に、塩基性物質曝露を行う場合を示す。また、図 1 の

(D) ~ (F) は、上記特定の工程中に、基板上に配された化学増幅レジストを塩基性物質に曝露する場合を示す。すなわち、図 1 (D) は工程 b (プリベイクと記載) の中で、図 1 (E) は工程 c (露光と記載) の中で、図 1 (F) は工程 d (PEB と記載) の中で、塩基性物質曝露を同時に行う場合を示す。

【0018】本発明に係る方法で用いる塩基性物質としては、例えば、アンモニア、ヘキサメチルジシラザン、アニリン、N-メチルピロリドン、アセトアミド等が好適に用いられる。

【0019】以下では、本発明に係る化学増幅レジストのパターン形成方法について、図面に基づき実施形態の一例を説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【0020】(第一の実施の形態) 本例では、図 1 (A) に示す方法、すなわち、工程 a (レジスト膜塗布と記載) の後に、塩基性物質曝露を行う場合について、作製手順に従い説明する。

【0021】(1) まず、ポリヒドロキシシチレン (80 重量部)、ヘキサメトキシメチルメラミン (15 重量部) 及びトリス (トリクロロメチル) トリアジン (5 重

## 5

量部) の3成分を含むジエチレングリコールジメチルエーテル25%溶液からなるレジストを、シリコン基板にスピン塗布した〔工程a (レジスト膜塗布)〕。但し、ここで用いた「重量部」という単位は、「重量%」と同じ意味である。

【0022】(2) 次いで、レジストが塗布された基板を、塩基性物質であるヘキサメチルジシラザンの蒸気を含む70℃の空气中に20分間暴露した〔塩基性物質曝露〕。

【0023】(3) その後、基板をホットプレート上に配置し、100℃で60秒間、第一の加熱処理をした〔工程b (プリベイク)〕。加熱後のレジスト膜厚は1μmであった。

【0024】(4) 次に、シンクロトロン放射光の軟X線を用いてプロキシミティ露光を行った〔工程c (露光)〕。

【0025】(5) 露光を終えた基板に対して、100℃で2分間、第二の加熱処理をした〔工程d (PEB)〕。

【0026】(6) 最後に、PEBを終えた基板を、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の水溶液に浸漬させて、60秒間現像を行い、水で60秒間リンスし〔工程e (現像)〕、本例に係る試料を作製した。

【0027】比較試料として、塩基性物質による処理〔上記(2)〕を行わない試料を作製した。

【0028】本例に係る試料と比較試料におけるレジストのパターン形状を調べた結果、比較試料に比べて本例に係る試料は、パターン断面の改善とウエハ面内でのパターン品質の均一性およびウエハ間での再現性の向上が認められた。

【0029】(第二の実施の形態) 本例では、図1(B)に示す方法、すなわち、工程b (プリベイクと記載) の後に、塩基性物質曝露を行う場合について、作製手順に従い説明する。

【0030】(1) まず、ポリヒドロキシスチレン(80重量部)、ヘキサメトキシメチルメラミン(15重量部)及びトリス(トリクロロメチル)トリアジン(5重量部)の3成分を含むジエチレングリコールジメチルエーテル25%溶液からなるレジストを、シリコン基板にスピン塗布した〔工程a (レジスト膜塗布)〕。

【0031】(2) 次いで、基板をホットプレート上に配置し、100℃で60秒間、第一の加熱処理をした〔工程b (プリベイク)〕。

【0032】(3) その後、加熱処理を終えた基板を、塩基性物質であるヘキサメチルジシラザンの蒸気を含む70℃の空气中に2分間暴露した〔塩基性物質曝露〕。

【0033】(4) 次に、シンクロトロン放射光の軟X線を用いてプロキシミティ露光を行った〔工程c (露光)〕。

## 6

【0034】(5) 露光を終えた基板に対して、100℃で2分間、第二の加熱処理をした〔工程d (PEB)〕。

【0035】(6) 最後に、PEBを終えた基板を、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の水溶液に浸漬させて、60秒間現像を行い、水で60秒間リンスし〔工程e (現像)〕、本例に係る試料を作製した。

【0036】比較試料として、塩基性物質による処理〔上記(3)〕を行わない試料を作製した。

【0037】本例に係る試料と比較試料におけるレジストのパターン形状を調べた結果、比較試料に比べて本例に係る試料は、パターン断面の改善とウエハ面内でのパターン品質の均一性およびウエハ間での再現性の向上が認められた。

【0038】(第三の実施の形態) 本例では、図1(C)に示す方法、すなわち、工程c (露光と記載) の後に、塩基性物質曝露を行う場合について、作製手順に従い説明する。

【0039】(1) まず、ポリヒドロキシスチレン(80重量部)、ヘキサメトキシメチルメラミン(15重量部)及びトリス(トリクロロメチル)トリアジン(5重量部)の3成分を含むジエチレングリコールジメチルエーテル25%溶液からなるレジストを、シリコン基板にスピン塗布した〔工程a (レジスト膜塗布)〕。

【0040】(2) 次いで、基板をホットプレート上に配置し、100℃で60秒間、第一の加熱処理をした〔工程b (プリベイク)〕。

【0041】(3) その後、シンクロトロン放射光の軟X線を用いてプロキシミティ露光を行った〔工程c (露光)〕。

【0042】(4) 次に、加熱処理を終えた基板を、塩基性物質であるヘキサメチルジシラザンの蒸気を含む70℃の空气中に2分間暴露した〔塩基性物質曝露〕。

【0043】(5) 塩基性物質曝露を終えた基板に対して、100℃で2分間、第二の加熱処理をした〔工程d (PEB)〕。

【0044】(6) 最後に、PEBを終えた基板を、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の水溶液に浸漬させて、60秒間現像を行い、水で60秒間リンスし〔工程e (現像)〕、本例に係る試料を作製した。

【0045】比較試料として、塩基性物質による処理〔上記(4)〕を行わない試料を作製した。

【0046】本例に係る試料と比較試料におけるレジストのパターン形状を調べた結果、比較試料に比べて本例に係る試料は、パターン断面の改善とウエハ面内でのパターン品質の均一性およびウエハ間での再現性の向上が認められた。

【0047】(第四の実施の形態) 本例では、第一乃至

第三の実施形態において、シンクロトン放射光の軟X線に代えてKrFエキシマレーザーを用いた遠紫外線露光を行った点が第一乃至第三の実施形態と異なる。他の点は第一乃至第三の実施形態と同様として、第一乃至第三の実施形態のプロチャートに従い試料を作製した。比較試料として、塩基性物質による処理を行わない試料を作製した。

【0048】本例に係る試料と比較試料におけるレジストのパターン形状を調べた結果、比較試料に比べて本例に係る試料は、パターン断面の改善とウエハ面内でのパターン品質の均一性およびウエハ間での再現性の向上が認められた。

【0049】（第五の実施の形態）本例では、第一乃至第三の実施形態において、シンクロトン放射光の軟X線に代えてArFエキシマレーザーを用いた遠紫外線露光を行った点が第一乃至第三の実施形態と異なる。他の点は第一乃至第三の実施形態と同様として、第一乃至第三の実施形態のプロチャートに従い試料を作製した。比較試料として、塩基性物質による処理を行わない試料を作製した。

【0050】本例に係る試料と比較試料におけるレジストのパターン形状を調べた結果、比較試料に比べて本例に係る試料は、パターン断面の改善とウエハ面内でのパターン品質の均一性およびウエハ間での再現性の向上が認められた。

【0051】（第六の実施の形態）本例では、第一乃至第五の実施形態における塩基性物質曝露として、ヘキサメチルジシラザンの蒸気を含む70℃の空气中に曝露する代わりに、アニリンの蒸気を含む23℃の空气中に5分間曝露した点が第一乃至第五の実施形態と異なる。他の点は第一乃至第五の実施形態と同様として、第一乃至第五の実施形態のプロチャートに従い試料を作製した。比較試料として、塩基性物質による処理を行わない試料を作製した。

【0052】本例に係る試料と比較試料におけるレジストのパターン形状を調べた結果、比較試料に比べて本例に係る試料は、パターン断面の改善とウエハ面内でのパターン品質の均一性およびウエハ間での再現性の向上が認められた。

【0053】（第七の実施の形態）本例では、図1

(D)～(F)に示す方法、すなわち、工程b（プリベイクと記載）の中で、工程c（露光と記載）の中で、或いは工程d（PEBと記載）の中で、同時に塩基性物質

曝露を行った場合について述べる。

【0054】上記以外の各工程の処理条件は、第一の実施形態に係るフローチャート[図1(A)]から塩基性物質曝露の工程を省いたものと同様とし、試料を作製した。

【0055】比較試料として、工程b（プリベイクと記載）の中で、工程c（露光と記載）の中で、或いは工程d（PEBと記載）の中で、同時に塩基性物質による処理を行わない試料を作製した。

10 【0056】本例に係る試料と比較試料におけるレジストのパターン形状を調べた結果、比較試料に比べて本例に係る試料は、パターン断面の改善とウエハ面内でのパターン品質の均一性およびウエハ間での再現性の向上が認められた。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る化学増幅レジストのパターン形成方法では、光源から被露光基板までの露光する光の通過経路となる露光雰囲気において、露光雰囲気中のガスおよび不純物が励起またはイオン化されて発生する励起物、イオン化物、それらの化学反応で生成される硫酸、硝酸、塩酸、これらが解離して発生する酸が、被露光基板上に設けたレジスト表面に付着しても、この付着した酸を塩基性物質で中和する工程を備えたことにより、従来法において付着した酸が原因となり生じていたレジストの余分なかぶり露光を無くすることができる。

20 【0058】従って、本発明によれば、例えばウエハからなる基板面内でのパターン品質（寸法、形状）の均一性および基板間での再現性に優れた、化学増幅レジストのパターン形成方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る化学増幅レジストのパターン形成方法を示すフローチャートである。

【図2】本発明に係るレジストパターンの一例を示す模式的な断面図である。

【図3】従来のレジストのパターン形成方法を示すフローチャートである。

【図4】従来法によるレジストパターンの一例を示す模式的な断面図であり、(a)はネガ型レジストを用いた場合を、(b)はポジ型レジストを用いた場合を示す。

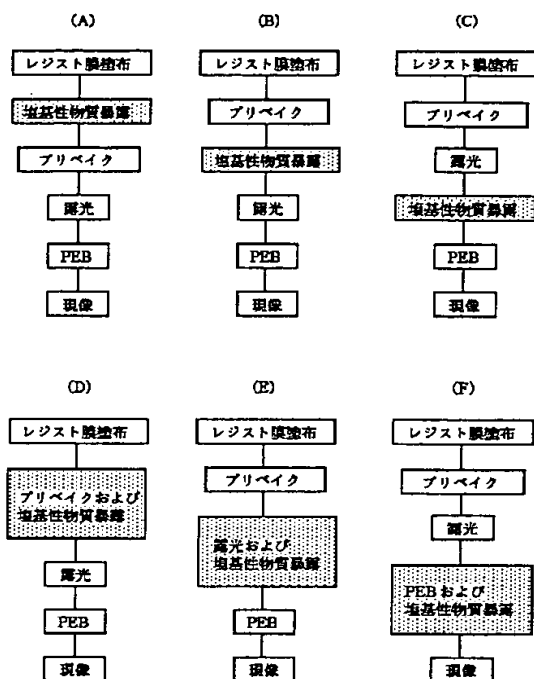
【符号の説明】

- 1 基板、
- 2 レジストパターン。

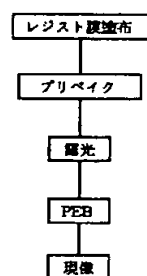
【図2】



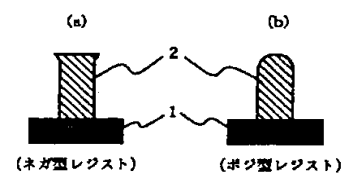
【図1】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I  
H 0 1 L 21/30

テーマコード(参考)

5 6 8

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA03 AB16 AC01 AC08  
 AD03 BE00 BE10 FA01 FA03  
 FA12 FA17  
 2H096 AA25 BA11 DA01 EA03 EA05  
 EA27 FA03 FA04 GA08  
 5F046 DA27 KA10 LA19